

Die Ausbeute an halogen-haltigem Körper beträgt bei obiger Arbeitsweise (je 100 g Aceton + Thionylchlorid) je Ansatz 10—12 g. Verwendet man aber nur die Hälfte Thionylchlorid, also auf 100 g Aceton nur 50 g, so sinkt zwar die Ausbeute auf 7—8 g, aber man gewinnt ein wesentlich helleres, nicht grau, sondern sandgelb gefärbtes Produkt, das sich leichter reinigen läßt. Die Ausbeute sinkt also wohl in bezug auf Aceton, steigt aber in bezug auf das verwendete Thionylchlorid. Sie beträgt dann, nach Gleichung I auf Thionylchlorid gerechnet, etwa 35% d. Th. Wesentlich für gute Ausbeute und ein reines Produkt scheint uns zu sein, daß die Vakuum-Destillation bei möglichst tiefer Temperatur ausgeführt wird.

Das erwähnte Phenyl-hydrason wurde aus der halogen-freien Substanz in der üblichen Weise hergestellt. Es ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, praktisch unlöslich in Wasser; Schmp. 141°.

3.503 mg Subst.: 0.412 ccm N (16°, 716 mm).

$C_9H_9SC; N.NH.C_6H_5$. Ber. N 12.97. Gef. N 13.09.

356. H. Kaffer: Triphenylen als Chrysen-Begleiter im Steinkohlenteer.

[Aus d. Laboratorien d. Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H.,
Duisburg-Meiderich.]

(Eingegangen am 16. August 1935.)

Aus den höchstsiedenden Anteilen des Steinkohlenteers haben sich bisher nur wenige Stoffe in reiner Form abtrennen lassen¹⁾. Von diesen Substanzen kommt dem Chrysen, auch dem Pyren, insoweit Bedeutung zu, als sie in den hochsiedenden Steinkohlenteer-Ölen in Mengen von einigen Prozenten vorhanden sind, so daß ihre Abtrennung daraus, mittels der für die Verarbeitung von Steinkohlenteer bzw. Steinkohlenteer-Ölen benutzten technischen Methoden, betriebsmäßig vorgenommen werden kann.

Veröffentlichungen der letzten Zeit zeigen, daß die in den hochsiedenden Steinkohlenteer-Ölen bisher ermittelten Stoffe nicht nur nach chemischen Gesichtspunkten untersucht wurden; man hat sich auch eingehend mit ihren physiologischen Eigenschaften, insbesondere mit dem Studium der vereinzelt beobachteten carcinogenen Wirkung, befaßt²⁾. Fortschritte in der Kenntnis über die Zusammensetzung der hochsiedenden Steinkohlenteer-Öle sind daher sowohl dem chemischen Fachgebiet dienlich, als auch für die physiologische Forschungs-Richtung von Interesse.

Bei der Verarbeitung von rohem Chrysen-Material — wie es durch Redestillation von sogenanntem Teerfettöl über eine hohe Kolonne und unter Vakuum erhalten werden kann — zu einem weiter gereinigten Produkt, müssen zunächst die in diesen Fraktionen reichlich vorhandenen zähen Begleitstoffe beseitigt werden. Durch mehrmaliges Extrahieren mit der etwa

¹⁾ A. Spilker, Kokerei u. Teerprodukte, 5. Aufl. [1933], S. 138.

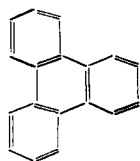
²⁾ Cook u. Mitarbeiter, C. 1933, II 546/547; A. Winterstein u. Mitarbeiter, B. 68, 1079 [1935].

$\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ des Roh-chrysen-Gewichts betragenden Menge Lösungs-Benzol bei 15—20° und durch möglichst weitgehende Trennung des Auszugs vom Unge- lösten kann eine recht vollständige Entfernung dieser Begleiter erzielt werden. Hierbei fiel es auf, daß sich aus den vorerst klaren Auszügen, nach einigem Stehen bei 15—20°, regelmäßig eine ganz geringe Menge einer gelb bis grün- lich gefärbten Krystallmasse absetzte, die mehr oder weniger aus kleinen, glänzenden Nadelchen bestand. Durch Umlösen aus der 80—100-fachen Menge Alkohol, unter Zusatz von etwas Tierkohle, waren lange, farblose Nadeln zu erhalten, die scharf bei 196.5° (unkorr.) schmolzen. Diese Substanz war bisher im Steinkohlenteer noch nicht aufgefunden worden.

Die qualitative Prüfung ergab die Abwesenheit von Halogen, ferner von Schwefel und von Stickstoff. Anhaltspunkte aus der Literatur ließen vermuten, daß es sich um Triphenylen handeln könnte; sein Vorhanden- sein im Steinkohlenteer war wahrscheinlich, da sich Triphenylen, allerdings in geringster Ausbeute, beim Durchleiten von Benzol-Dämpfen durch glühende Rohre pyrogen bilden kann³⁾.

Für den notwendigen Vergleich wurde das Triphenylen synthetisch nach der Vorschrift von Mannich⁴⁾, und zwar durch Kondensation von Cyclohexanon mittels methylalkohol. Schwefelsäure und Dehydrierung des als Zwischenprodukt auftretenden Dodekahydro-triphenylens hergestellt.

Das so gewonnene Triphenylen zeigte mit der aus dem Roh-chrysen abgetrennten Substanz keine Schmelzpunkts-De- pression; auch das sonstige Verhalten beider Substanzen, bei der Pikrat-Bildung, bei der Oxydation⁵⁾, bei der Nitrierung⁶⁾ war gleich. Beide Substanzen sind somit identisch. Der ab- getrennte Begleiter des Roh-chrysens ist Triphenylen (1.2, 3.4- Dibenz-naphthalin⁷⁾).



$C_{18}H_{12}$. Ber. C 94.70, H 5.30. Gef. C 94.55, H 5.39.

Triphenylen dürfte im Roh-chrysen des Steinkohlenteers in einer Menge von 1—3% vorhanden sein; als gereinigte Substanz sind — auf das Roh- chrysen bezogen — etwa 0.5—1% Triphenylen zu erhalten.

³⁾ A. **203**, 118 [1880].

⁴⁾ B. **40**, 154, 159 [1907].

⁵⁾ B. **40**, 161 [1907].

⁶⁾ B. **40**, 162, 165 [1907].

⁷⁾ B. **65**, 1413 [1932].